PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B01J 23/89, C07C 5/333

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/29420

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

17. Juni 1999 (17.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE98/03495

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. November 1998

(23.11.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 56 292.2

10. Dezember 1997 (10.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MAN-NESMANN AG [DE/DE]; Mannesmannufer 2, D-40213 Düsseldorf (DE). K.T.I. GROUP B.V. [NL/NL]; Bredewater 26, NL-2700 AB Zoetermeer (NL).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HERSKOWITZ, Mordechay [IL/IL]; Yaelim Street 6, 85025 Maitar (IL). KOGAN, Shimson [IL/IL]; Hatzvi Street 43/5, 84732 Beer-Sheva (IL).
- (74) Anwälte: MEISSNER, P., E. usw.; Hohenzollerndamm 89, D-14199 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL. TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: CATALYST FOR CONVERTING PARAFFINIC HYDROCARBON INTO CORRESPONDING OLEFIN

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR UMWANDLUNG PARAFFINISCHER KOHLENWASSERSTOFFE IN KORRE-SPONDIERENDE OLEFINE

(57) Abstract

The invention relates to a calcinated catalyst for converting paraffinic hydrocarbon into corresponding olefin through dehydrogenation. The catalyst is an oxidic, heat-stable carrier material and contains a catalytic active constituent, which is applied on the carrier material and has the following composition (in wt. % in relation to the entire weight of the catalyst): a) 0.2 to 2.0 % of at least one element of the groups Pt and Ir and, acting as a promoter, a combination of elements from the six following groups of substances: b) 0.2 to 5.0 % of at least one of the following elements Ge, Sn, Pb, Ga, In, Tl; c) 0.1 to 5.0 % of at least one of the following elements Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; d) 02. to 5.0 % of at least one of the following elements Fe, Co, Ni, Pd; e) 1.0 to 5.0 % P; f) 0.2 to 5 % of at least one of the following elements Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra and lanthanides and g) 0.1 to 2 % Cl.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen kalzinierten Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine durch Dehydrierung, wobei der Katalysator ein oxidisches, thermisch stabilisiertes Trägermaterial und eine katalytisch aktive Komponente beinhaltet, die auf dem Trägermaterial aufgetragen ist und folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-% des Gesamtkatalysatorgewichts): a) 0,2 bis 2,0 % mindestens eines der Elemente der Gruppe Pt und Ir, sowie als Promotor eine Kombination von Elementen aus jeder der folgenden sechs Stoffgruppen: b) 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Ge, Sn, Pb, Ga, In, Tl, c) 0,1 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, d) 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Fe, Co, Ni, Pd, e) 1, 0 bis 5,0 % P, f) 0,2 bis 5 % mindestens eines der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra sowie der Lanthaniden, g) 0,1 bis 2 % Cl.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	ΙL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	$\mathbf{U}\mathbf{Z}$	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
\mathbf{CZ}	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

-1-

5

10

15

"Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine"

Die Erfindung betrifft einen kalzinierten Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine durch Dehydrierung, wobei der Katalysator ein oxidisches, thermisch stabilisiertes Trägermaterial aufweist, auf dem die katalytisch wirksame Komponente aufgebracht ist. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine, indem ein Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf vermischt und mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird. Die im Rahmen der Erfindung zu behandelnden Paraffine liegen im Bereich C₂ bis C₂₀, vorzugsweise im Bereich C₂ bis C₅.

Es ist eine große Anzahl an Katalysatoren bekannt, die zur Dehydrierung von Paraffinen eingesetzt werden. Solche Katalysatoren weisen ein thermisch stabilisiertes anorganisches Oxid als Trägermaterial, eine aktive Komponente (vorzugsweise ein Metall der Platingruppe) und ein oder mehrere Promotoren auf. Vielfach wird Aktiv-Al₂O₃ als Trägermaterial benutzt, das eine besonders große spezifische Oberfläche aufweist.

25

30

20

In der US 4 788 371 wird ein Katalysator und ein Verfahren zur Dehydrierung von Paraffinen in einer Wasserdampfatmosphäre beschrieben. Der Träger des Katalysators besteht aus Al₂O₃ und ist mit einem Edelmetall (vorzugsweise Platin) sowie einigen Promotoren beschichtet, die ausgewählt sind aus der Gruppe III oder IV des Periodensystems sowie aus der Untergruppe Gallium oder Germanium (vorzugsweise Zinn) und Alkalimetallen (vorzugsweise Kalium oder Cäsium). Das in diesem Dokument beschriebene Dehydrierverfahren kann in Gegenwart einer begrenzten Menge an Sauerstoff arbeiten, der zur Erwärmung der Reaktionszone durch Verbrennung von Wasserstoff eingesetzt wird.

- 2 -

Aus der US 5 220 091 ist ein Katalysator und ein Verfahren zur Dehydrierung von C_2 -bis C_8 -Paraffinen in Gegenwart von Wasserdampf bekannt. Der hierbei benutzte Katalysator besteht aus Platin (etwa 0,7 Gew.-%) sowie aus Zink- und Kalzium-Aluminat. Bei der Dehydrierung von Isobutan wurde eine Konversionsrate von 50 % und eine Selektivität von 94 mol-% erreicht, wobei der Druck auf P = 3,5 bar, die Temperatur auf P = 571 °C und das Verhältnis von Dampf zu Isobutan (mol) auf 3,96 eingestellt war. Nach einer Zykluszeit von 7 Stunden mußte der Katalysator einer Reaktivierungsbehandlung durch oxidative Regeneration unterzogen werden.

Ein weiteres Verfahren sowie ein Katalysator zur Dehydrierung von organischen Verbindungen wird in der EP 0 568 303 A2 beschrieben. Dieses Verfahren arbeitet mit einer Wasserstoffatmosphäre. Der Katalysator enthält Nickel und verschiedene Promotoren der Gruppen I bis VIII des periodischen Systems auf einem nicht-sauren Trägermaterial (basisch behandeltes Al₂O₃, Zeolithe usw.). Das Besondere an der in dieser Schrift beschriebenen Technologie ist eine Vielzahl von Dehydrierungszonen mit Zwischenzonen zur Oxidation von erzeugtem Wasserstoff auf einem speziellen Katalysator. Die besten Ergebnisse wurden bei der Dehydrierung von Isobutan mit einem Nickel-Katalysator (3,4 % Ni und 3,4 % Cr auf einem Ba-getauschten Zeolith L) erzielt, wobei eine Temperatur von T = 602 °C, ein mol-Verhältnis H₂/iC₄ = 6 und eine Raumgeschwindigkeit von GHSV = 650 h⁻¹ eingestellt wurden. Über eine Betriebsdauer von 6 Stunden betrug die Konversionsrate 30 bis 36,6 % und die Selektivität 75,1 bis 83,4 %. Bei einer Betriebsdauer von 50 bis 65 Stunden lag die Konversionsrate im Bereich von 22,2 bis 27,9 % und die Selektivität im Bereich von 78,8 bis 81,1 %.

25

30

35

20

5

10

15

Ein weiterer Katalysator und ein Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen ist aus der WO 94/29021 bekannt. Das Verfahren arbeitet in einer Wasserdampf-Wasserstoff-Atmosphäre unter Benutzung eines Platin-Katalysators, der als Promotoren Elemente der Zinn-Untergruppe und Alkalimetalle (Kalium, Cäsium) enthält. Die Besonderheit des Katalysators ist ein spezielles Trägermaterial, das aus einer Mischung von Magnesium- und Aluminiumoxid besteht. Diese Zusammensetzung erfordert eine spezielle Vorbehandlung des Katalysators, die in einer Reduktion mit Wasserstoff, einer Kalzinierung in O₂-Atmosphäre und einer erneuten Reduktion besteht (ROR-Behandlung). Mit dieser ROR-Behandlung weist der Katalysator eine dreimal höhere Aktivität auf als ohne diese Behandlung. Die

- 3 -

Dehydrierung von Propan mit Hilfe des beschriebenen Katalysators führte bei einer Temperatur von T = 600 °C, einem Druck von P = 1 bar, einer Raumgeschwindigkeit WHSV = 1,3 h⁻¹ und einem Verhältnis von H₂/H₂O/C₃ = 0,14/1,2/1 und einer Betriebsdauer von 25 h zu folgenden Ergebnissen: Die Ausbeute an Propylen betrug 55,5 mol-% und die Selektivität 96,1 mol-%. Ein in dieser Schrift angeführter Vergleichsversuch mit einem aus der US 4 788 371 bekannten Katalysator führte unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Propylen-Ausbeute von 25,7 bis 29,7 mol-% und einer Selektivität von 95,0 bis 95,9 mol-%. Insoweit repräsentiert die WO 94/29021 den bisherigen Leistungsstand auf dem Gebiet der katalytischen Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine.

5

10

15

20

25

30

35

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine anzugeben, der nicht nur eine hohe Wirksamkeit gewährleistet, also eine gute Konversionsrate und eine gute Selektivität aufweist, sondern der darüber hinaus auch eine hohe Betriebsstabilität zeigt, d.h. über vergleichsweise lange Zykluszeiten eingesetzt werden kann, bevor er einer Reaktivierungsbehandlung unterzogen werden muß. Die Herstellung des Katalysators soll möglichst einfach sein. Außerdem soll ein Verfahren zur Umwandlung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen in korrespondierende Olefine angegeben werden, das zu guten Ausbeuten an Olefinen führt und über möglichst lange Zykluszeiten betrieben werden kann, bevor eine Katalysatorreaktivierung erfolgen muß.

Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich des Katalysators durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmale und hinsichtlich des Verfahrens durch die im Patentanspruch 16 angegebenen Merkmale. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung gekennzeichnet.

Im Verlauf der Untersuchungen, die zur vorliegenden Erfindung führten, wurde herausgefunden, daß an sich bekannte Katalysatoren auf Al₂O₃-Trägern, die Platin, ein Metall der Germanium- oder Gallium-Gruppe (vorzugsweise Zinn oder Indium) und ein Alkalimetall (vorzugsweise Kalium oder Cäsium) aufweisen, durch Zugabe bestimmter Promotoren im Hinblick auf ihre Aktivität wesentlich verbessert werden können. Neben den Fortschritten in der Steigerung der katalytischen Aktivität ist als besonderer Vorteil der Erfindung anzumerken, daß bei der Herstellung des Katalysators keine spezielle

- 4 -

Aktivierungsbehandlung wie etwa die ROR-Behandlung notwendig ist. Außerdem ist es bei der Anwendung des Katalysators nicht erforderlich, dem Einsatzmaterial Wasserstoff zuzusetzen. Vielmehr arbeitet der Katalysator in Anwesenheit von Sauerstoff sehr zuverlässig. Die Herstellung des Katalysators kann nach bekannten Methoden auf üblichen Trägermaterialien erfolgen.

5

10

15

20

25

30

35

Der erfindungsgemäße kalzinierte Katalysator besteht aus einem thermisch stabilisierten Trägermaterial, auf das eine katalytisch aktive Komponente aufgebracht ist. Das Trägermaterial ist vorzugsweise Aluminiumoxid, insbesondere in Form von Θ-Al₂O₃. Die katalytisch aktive Komponente besteht aus den nachfolgend näher erläuterten Stoffgruppen a) bis g), wobei die Mengenangaben in Gew.-% erfolgen und auf das Gesamtkatalysatorgewicht bezogen sind.

Die Stoffgruppe a) umfaßt die Elemente Pt und Ir, die die im engeren Sinne katalytisch wirksame Substanz darstellen, während die weiteren Stoffgruppen im wesentlichen als Promotoren anzusehen sind, die die katalytische Aktivität fördern. Der Katalysator muß mindestens eines der Elemente der Gruppe a) aufweisen, und zwar in einer Menge von 0,2 bis 2 %. Besonders bevorzugt wird das Element Pt. Es empfiehlt sich, den Gehalt des oder der Elemente der Stoffgruppe a) auf 0,3 bis 0,6 % einzuschränken.

Als Promotor ist im erfindungsgemäßen Katalysator jeweils mindestens eines aus jeder der in den nachfolgend beschriebenen Stoffgruppen b) bis g) angegebenen Elemente vertreten. Die Stoffgruppe b) besteht aus den Elementen Ge, Sn, Pb, Ga, In und Tl. Der Gehalt der Stoffgruppe b) im Katalysator liegt im Bereich von 0,2 bis 5 %, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5 bis 2,5 %. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von Sn.

Die Stoffgruppe c) umfaßt die Elemente Li, Na, K, Rb, Cs und Fr und weist einen Mengenanteil von 0,1 bis 5 %, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5 % auf. Als besonders wirksam haben sich die Elemente K und Cs aus dieser Stoffgruppe erwiesen.

Die Stoffgruppe d) umfaßt die Elemente Fe, Co, Ni und Pd. Ihr Gehalt liegt im Bereich von 0,2 bis 5 %, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 3 %. Besonders zweckmäßig ist die Verwendung von Fe und/oder Ni aus dieser Stoffgruppe.

- 5 -

Als weiteren Promotor weist der erfindungsgemäße Katalysator einen Anteil (e) in einer Größenordnung von 1,0 bis 5 % an P auf. Es empfiehlt sich, den P-Gehalt auf 2,0 bis 4,0 % zu beschränken. Die Stoffgruppe f), deren Menge auf einen Anteil von 0,2 bis 5 %, vorzugsweise auf einen Bereich von 1,0 bis 3 % beschränkt wird, umfaßt die Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra und die Gruppe der Lanthaniden. Bevorzugt werden aus dieser Gruppe die Elemente Ca und Ba.

Schließlich weist der Katalysator einen Anteil (g) in einer Größenordnung von 0,1 bis 2 % an Cl auf. Das Element Cl ist eine Komponente, die an sich nicht als Promotor im strengen Sinne des Wortes wirkt, die aber die anfängliche Dispersion des Edelmetalls im Katalysator verbessert. Auf der anderen Seite fördert Cl unerwünschte Nebenreaktionen zu Beginn des Einsatzes des Katalysators. Daher sollte der anfängliche Gehalt deutlich begrenzt werden.

Mit der vorliegenden Erfindung wird auch ein Verfahren zur Umwandlung paraffinischer 15 Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine vorgeschlagen, bei dem ein Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf vermischt und bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 650 °C sowie einem Druck von wenigstens 1,0 bar (absolut) mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird, der die vorstehend beschriebene Zusammensetzung aufweist. Zweckmäßigerweise wird auf die bisher 20 vielfach übliche Zusetzung von H₂ zu dem Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe und des Wasserdampfes verzichtet. Es empfiehlt sich, das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen in einem Bereich von 0,5 : 1 bis max. 10 : 1, vorzugsweise in einem Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 25 einzustellen. Als besonders vorteilhaft hat sich die Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysators bei Einsatzmaterialien erwiesen, die Kohlenwasserstoffe der Gruppe der C₂- bis C₆-Paraffine enthalten. Zur Verbesserung der Umsetzung ist es vorteilhaft, dem Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe O2 zuzusetzen, da der Sauerstoff mit dem freigesetzten Wasserstoff reagiert und so das Reaktionsgleichgewicht verschiebt. Als besonders zweckmäßig hat sich ein mol-30 Verhältnis der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zum O₂ im Bereich von 1 : 0,2 bis 1:1,5, insbesondere im Bereich von 1:0,3 bis 1:0,7 erwiesen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

5

- 6 -

Beispiel 1

5

10

15

20

25

35

Zur Herstellung eines Katalysators wurden 14 g ⊕-Al₂O₃ als Trägermaterial (spezifische Oberfläche 130 m²/g) mit einer wäßrigen Lösung von zwei Salzen imprägniert. Diese Lösung wurde gebildet aus 15 cm³ Wasser, in das 2,5 g Kalziumnitrat (Tetrahydrat) und 0,7 g Nickelnitrat (Hexahydrat) gegeben wurde. Das imprägnierte Trägermaterial verblieb 10 Stunden lang bei Raumtemperatur und wurde dann bei 100 °C für eine Dauer von 5 Stunden und bei 150 °C für eine Dauer von weiteren 5 Stunden getrocknet. Das trockene Material wurde dann anschließend bei 350 °C für 2 Stunden und bei 550 °C für weitere 2 Stunden kalziniert, wobei die Rate des Temperaturanstiegs bei etwa 1 °C/min lag.

Das auf diese Weise erzeugte Material wurde anschließend imprägniert mit Orthophosphorsäure (55 g von 84 %-Phosphorsäure in 18 cm³ Wasser). Danach wurde das Material getrocknet und in der vorstehend beschriebenen Weise erneut kalziniert. Anschließend wurde das Material mit Zinn-Dichlorid (0,29 g von SnCl₂ x 2 H₂O in 20 cm³ Ethanol mit Zugabe von 0,2 g konzentrierter Salzsäure bei leichter Erwärmung auf bis zu 40 °C ständig gerührt) imprägniert, getrocknet und wiederum wie vorstehend beschrieben kalziniert.

Danach wurde dieses Material mit 18 cm³ einer wäßrigen Lösung von Hexachloroplatin-Säure (0,093 g metallisches Pt) imprägniert, getrocknet und in gleicher Weise wieder kalziniert. Abschließend wurde das Material mit 18 cm³ einer wäßrigen Lösung, die 0,36 g KNO₃ enthielt, imprägniert, getrocknet und wiederum in der beschriebenen Weise kalziniert. Auf diese Weise wurde ein Katalysator hergestellt, der bezogen auf das Gesamtkatalysatorgewicht in Gew.-% folgende Zusammensetzung hatte:

3 % Ca
1 % Ni
30 1 % P
2 % Sn
1 % K
0,6 % Pt
0.5 % CI

- 7 -

Dieser Katalysator ist als Katalysator A in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

5

15

20

30

35

Die Wirksamkeit des Katalysators A wurde getestet in einem Versuch, der 5 Stunden dauerte und bei dem Propan in einer Dampfatmosphäre dehydriert wurde. Als Versuchsbedingungen wurden folgende Werte eingestellt:

P = 1 bar
T = 550 °C
10 WHSV = 1,2 h⁻¹

$$H_2O/C_3 = 4,5 \text{ (mol)}$$

Die sich dabei ergebende Konversionsrate, die Selektivität und die Propanausbeute sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 3

In entsprechender Form, wie dies im Beispiel 1 beschrieben wurde, wurden Katalysatoren B, C, D und E hergestellt, wobei lediglich der P-Gehalt in Stufen auf 2,0 % (B), 2,5 % (C), 3,5 % (D) bzw. 5,0 % (E) gesteigert wurde. Die Zusammensetzung der Katalysatoren B bis E ist in der Tabelle 1 angegeben. Ebenso sind in dieser Tabelle die bei einem Wirksamkeitstest dieser Katalysatoren erzielten Ergebnisse wiedergegeben, wobei die Versuchsbedingungen dieselben waren wie im Beispiel 2.

25 Beispiel 4

Zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren A bis E wurde ein Katalysator F wiederum analog zu der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, wobei allerdings weder P noch Ca in die Zusammensetzung gegeben wurde. Auch dieser Katalysator wurde unter den im Beispiel 2 angegebenen Bedingungen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 5

Als zweites Vergleichsbeispiel wurde ein Katalysator G analog zu der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, der die Zusammensetzung des Katalysators B mit der Ausnahme aufwies, daß kein Ni enthalten war. Dieser Katalysator G wurde

-8-

wiederum unter den Versuchsbedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 6

Es wurde ein Katalysator H analog zu der beschriebenen Weise hergestellt, dessen Zusammensetzung sich vom Katalysator D darin unterschied, daß der Gehalt an K auf 1,5 % und der Gehalt an P auf 3 % erhöht wurde und außerdem anstatt 1 % Ni hierbei 3,5 % Fe zugegeben wurde. Die Fe-Zugabe erfolgte in Form einer wäßrigen Lösung von Fe (NO₃)₃ x 9H₂O. Auch dieser Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 7

Es wurde ein Katalysator K analog zu der beschriebenen Weise hergestellt, der sich in seiner Zusammensetzung im wesentlichen von dem Katalysator H lediglich dadurch unterschied, daß anstelle von 3,5 % Fe hierbei 1 % Pd zugegeben wurde. Das Palladium wurde in Form einer wäßrigen Lösung von PdCl₂ zugegeben, die 3 % HCl enthielt. Die Wirksamkeit wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

20 Beispiel 8

15

25

30

35

Es wurde ein Katalysator L analog zu der beschriebenen Weise hergestellt, der sich vom Katalysator D lediglich dadurch unterschied, daß der Gehalt an P von 3,5 % auf 3,0 % abgesenkt wurde und anstelle von 3 % Ca hierbei 3 % Ce zugegeben wurde. Auch dieser Katalysator wurde wieder unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 9

Es wurde ein Katalysator M in entsprechender Weise wie der Katalysator B hergestellt, wobei lediglich der Gehalt an K von 1 % auf 2,2 % erhöht wurde. Auch dieser Katalysator wurde unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 10

-9-

Es wurde ein Katalysator N in entsprechender Weise wie der Katalysator D hergestellt, wobei allerdings der Gehalt an P von 3,5 % auf 3 % gesenkt und anstelle von 1 % K hierbei

2 % Cs zugegeben wurde. Der Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 11

5

10

20

25

30

35

Es wurde ein Katalysator R in entsprechender Weise wie der Katalysator B hergestellt, wobei sich die Zusammensetzung lediglich darin von der Zusammensetzung des Katalysators B unterschied, daß anstelle von 3 % Ca hierbei 2 % Ba zugesetzt wurde. Das Barium wurde als Nitrat in wässriger Lösung zugegeben. Der Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

15 Beispiel 12

Wiederum zum Vergleich mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren wurde ein Katalysator S in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, wobei allerdings die Elemente Ni, Ca und P aus der Zusammensetzung herausgelassen wurden. Auch dieser Katalysator wurde wiederum unter den Bedingungen des Beispiels 2 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Aus Tabelle 1 ist deutlich ersichtlich, daß die Zugabe von Ca, Ni und P zu an sich bekannten Platin-Zinn-Kalium-Katalysatoren einen ganz beträchtlichen Anstieg der Katalysatoraktivität in Bezug auf die Dehydrierung von Parafinen in Dampfumgebung bewirkt. Dies zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren A bis E beispielsweise im Vergleich zu dem Vergleichskatalysator S. Dies ist ein für den Fachmann völlig unerwarteter Effekt, weil die Zugabe von lediglich einer dieser Komponenten (nämlich Ni) oder lediglich von zwei dieser Komponenten (nämlich Ca und P) einen negativen Einfluß auf die Katalysatorwirksamkeit haben, wie dies die beiden nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren F und G im Vergleich zum ebenfalls nicht erfindungsgemäßen Katalysator S zeigen. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß es allgemein bekannt ist, daß P ein Katalysatorgift bei der katalytischen Dehydrierung mittels Edelmetall-Katalysator ist. Die Tabelle 1 zeigt bei den Katalysatoren H und K, daß der Promotoreffekt auch gewährleistet ist, wenn anstelle von Ni ein anderes Metall der Eisengruppe (Gruppe VIII), die in Bezug auf Platin als Katalysatorgift gelten, oder

- 10 -

Palladium eingesetzt wird. Am Beispiel der Katalysatoren L und R ist zu erkennen, daß anstelle von Kalzium auch ein anderes Erdalkalimetall (z.B. Barium) oder ein Seltenerdmetall (z.B. Cer) eingesetzt werden kann.

5 Beispiel 13

10

15

Die Katalysatoren B, L und S wurden zur Überprüfung ihrer Langzeitwirksamkeit einem Betriebstest unterworfen, bei dem die gleichen Bedingungen wie im Beispiel 2 eingestellt wurden. Es wurde lediglich die Versuchsdauer wesentlich ausgedehnt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Bei dem Vergleichskatalysator S mußte der Versuch bereits nach etwa 20 Betriebsstunden wegen Verkokung abgebrochen werden.

Beispiel 14

Die Katalysatoren B und D wurden ebenfalls einem Langzeittest bei der Dehydrierung von Propan unterworfen. Im Unterschied zu den Versuchsbedingungen des Beispiels 13 wurden jedoch folgende Parameterwerte eingestellt:

```
P = 2 bar

T = 580°C

20 WHSV = 1,2 h<sup>-1</sup>

H_2O/C_3 = 6 (mol).
```

Beim Katalysator B wurde das Verhältnis H₂O/C₃ anstatt auf 6 (mol) auf 4 (mol) eingestellt. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 15

Der Katalysator B wurde in einem Versuch getestet, bei dem während einer Versuchsdauer von 5 Stunden Isobutan unter folgenden Bedingungen dehydriert wurde:

```
P = 1 bar

T = 530 bis 550°C

WHSV = 1,2 h^{-1}

H<sub>2</sub>O/iC<sub>4</sub> = 4 (mol).
```

35

25

- 11 -

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

5

10

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden durch die Ergebnisse der in den Tabellen 2 und 3 dargestellten Langzeitversuche klar bestätigt. Die verbesserte Aktivität und Selektivität zeigt sich auch bei der Dehydrierung anderer Parafine wie etwa Isobutan. Die hierfür in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchsergebnisse bestätigen, daß die Katalysatorwirksamkeit bei der Dehydrierung von Olefinen sowohl in einer reinen Wasserdampfumgebung als auch bei Zusatz von Sauerstoff (untere Hälfte der Meßergebnisse in Tabelle 4) gewährleistet ist. Im Vergleich zu den eingangs beschriebenen bekannten Katalysatoren zeigt der erfindungsgemäße Katalysator auch über längere Betriebsdauer eine deutlich bessere Aktivität, so daß die Zykluszeit zwischen zwei Reaktivierungsbehandlungen wesentlich größer ist.

Patentansprüche

5

10

15

25

- 1. Kalzinierter Katalysator zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine durch Dehydrierung, wobei der Katalysator ein oxidisches, thermisch stabilisiertes Trägermaterial und eine katalytisch aktive Komponente beinhaltet, die auf dem Trägermaterial aufgetragen ist und folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-% des Gesamtkatalysatorgewichts):
 - 0,2 bis 2,0 % mindestens eines der Elemente der Gruppe Pt und Ir. sowie als Promotor eine Kombination von Elementen aus jeder der folgenden sechs Stoffgruppen:
 - 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Ge, Sn, Pb, Ga, In, Tl, b)
 - C) 0,1 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.
 - 0,2 bis 5,0 % mindestens eines der Elemente Fe, Co, Ni, Pd. d)
 - 1,0 bis 5,0 % P. e)
 - 0,2 bis 5 % mindestens eines der Elemente Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra sowie f) der Lanthaniden.
 - 0,1 bis 2 % Cl. g)
- 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 20 daß das Trägermaterial Al₂O₃, insbesondere Θ -Al₂O₃ ist.
 - 3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Elemente der Stoffgruppe a) auf 0,3 bis 0,6 % geschränkt ist.
 - 4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3; dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe b) auf 0,5 bis 2,5 % beschränkt ist.
- 5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4; dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe c) auf 0,5 bis 1,5 % beschränkt ist. 35

5

10

15

30

- Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe d) auf 1,0 bis 3,0 %
 beschränkt ist.
 - Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der P-Gehalt auf 2,0 bis 4,0 % beschränkt ist.
 - Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Gehalt der Elemente aus der Stoffgruppe f) auf 1,0 bis 3,0 % beschränkt ist.
 - Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Pt als Element aus der Gruppe a) ausgewählt ist.
- 10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9;dadurch gekennzeichnet,daß Sn als Element aus der Gruppe b) ausgewählt ist.
- 11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10;
 25 dadurch gekennzeichnet,
 daß K als Element aus der Gruppe c) ausgewählt ist.
 - Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Cs als Element aus der Gruppe c) ausgewählt ist.
 - Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 12;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Fe und/oder Ni als Element aus der Gruppe d) ausgewählt ist.

- 14 -

- 14. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 13; dadurch gekennzeichnet, daß Ca als Element aus der Gruppe f) ausgewählt ist.
- 15. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 14;
 dadurch gekennzeichnet,
 daß Ba als Element aus der Gruppe f) ausgewählt ist.

15

20

25

30

35

Verfahren zur Umwandlung paraffinischer Kohlenwasserstoffe in korrespondierende Olefine, bei dem ein Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf vermischt und bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 650 °C sowie einem Druck von wenigstens 1,0 bar (absolut) mit einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Kontakt gebracht wird.

Verfahren nach Anspruch 16,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe und der Wasserdampf frei von H₂ sind.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen wenigstens 0,5 : 1 beträgt.

 Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen beschränkt ist auf max. 10 : 1.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 18 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß das mol-Verhältnis des Wasserdampfs zu den paraffinischen Kohlenwasserstoffen im Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 liegt.

- 15 -

- 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe der Gruppe der C₂-bis C₆-Paraffine angehören.
- 5 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß O₂ dem Strom der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zugesetzt wird.
- 23. Verfahren nach Anspruch 22,

 dadurch gekennzeichnet,

 daß das mol-Verhältnis der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zum O₂ im

 Bereich von 1: 0,2 bis 1: 1,5 liegt.
- 24. Verfahren nach Anspruch 23,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das mol-Verhältnis der paraffinischen Kohlenwasserstoffe zum O₂ im
 Bereich von 1: 0,3 bis 1: 0,7 liegt.

Tabelle 1

Vatalizator			ì							
Addaysatol			Zusa Zusa	Zusammensetzung (Gew%)	(Gew%)			Konversion (%)	Selektivität (mol-%)	Propylen- Ausbeute
	а	q	S	p	e e		0			(%-low)
A	0,6 Pt	2 Sn	1.K	iz i	1 b	3 (3	10 5 0	29	00	, ;;
В	0,6 Pt	2 Sn	1.1	iz i	2 P	3 (3	0,50	300	90	53,4
S	0,6 Pt	2 Sn	1K	ž	2.5 P	3 63	10,00	70,	7.	47
D	0.6 Pt	2 Sn	1 12	i N	3.5 D	200	2000	47	74	46
Į	0 6 04	200		1117	I CeC	2 5	U,5 CI	23,5	91	50,5
וֹנ	0,0 rt	uc 7	I K	Z I	5 P	3 Ca	0,5 CI	40,0	95	38
`.	0,6 Pt	2 Sn	1 K	ïZi	•	•	0.5 CI	412	89	36
Ĉ	0,6 Pt	2 Sn	1 K	1	2.P	3 03	0.50	15.4	60 6	07
H	0.6 Pt	2 Sn	15 K	2 5 Fo	2.0		2000	1.5.4	71	†1
14	1000		XY 2.4.	3,7,7,5	3 F	2	U,5 C.I	52	93	48,4
4	0,0 Pt	us 7	1,5 K	l Pd	3 P	3 Ca	<2CI	48	95.5	45.8
٦	0,6 Pt	2 Sn	1 K	Z	3 P	3 Ce	0.5 CI	55	89.5	40.7
Σ	0,6 Pt	2 Sn	2,2 K	Ξ̈́I	2 P	3 Ca	0,5 CI	47.5	97.5	42.0
Z	0,6 Pt	2 Sn	2 Cs	ž	3 P	3 Ca	0.5.01	25	200	4.2,2
R	0,6 Pt	2 Sn	1 K	ž	9 P	2 Ba	0,50	52	70,3	21,0
ر.	40 Y U	2 6.	121			DC 7	7,7,7	76	2,5	48,4
2	0,011	11C 7	4	1	•	•		34	88	30

*) Vergleichsbeispiele

57,5 100 590 550 54 95 580 550 9 54 93 2 8 580 57 92 550 54 95 80 550 55 94 580 58 2 92 580 58 92 550 94 8 Betriebsdauer (h) 90 00 550 20 25 25 550 580 62 90 40 63,5 89 580 550 30 580 64,5 88 550 56 92 580 40 85 20 580 550 570 18/2 86 38 550 54 92 550 260 92 26 38 34 34 89 550 91 55 25 08 Langzeittest
P = 1 bar $H_2O/C_3 = 4,5 \text{ (mol)}$ WHSV = 1,2 h^{-1} Selektivität (mol-%) Selektivität (mol-%) Selektivität (mol-%) Temperatur (°C) Temperatur (°C) Temperatur (°C) Konversion (%) Konversion (%) Konversion (%) Katalysator L Katalysator B Katalysator S

Tabelle 2

52 44,5 50,5 20 80 45,5 91 45,5 580 53 Betriebsdauer (h) 8 4 47,5 90 47,5 48,5 90 47,5 47,5 54 580 56 56 88 84 56 48,5 55 Selektivität (Gew.-%) Selektivität (Gew.-%) Propylenausbeute (Gew.-%) Propylenausbeute (Gew.-%) Temperatur (°C) Konversion (%) Temperatur (°C) Konversion (%) $WHSV = 1,2 \text{ h}^{-1}$ Katalysator B $H_2O/C_3 = 6 \text{ (mol)}$ Katalysator D $H_2O/C_3 = 4 \text{ (mol)}$ Langzeittest P = 2 bar

Tabelle 3

Fabelle 4

Isobutylen-Ausbeute (mol-	56,9	59	61	62,8	62	61,4
Selektivität (mol- %)	96,5	96	96	96	7 6	66
Konversion (%)	59	61,5	63,5	66,5	99	99
O ₂ -Gehalt im Fincatzmaterial	kein	kein	kein	0,4	7,0	1,4
Temperatur (°C)	530	540	550	0\$\$	550	550

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. conal Application No PCT/DF 98/03495

			101702 30700130
A. CLASSIF IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER B01J23/89 C07C5/333		
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classification)	ation symbols)	
IPC 6	B01J C07C	, ,	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent tha	t such documents are incl	uded in the fields searched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data t	pase and, where practica	I, search terms used)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 749 779 A (INDIAN PETROCHE	MICALS CORP	
	LIM) 27 December 1996 see claims; examples		
Α	US 4 551 574 A (IMAI TAMOTSU E	T AL)	
	5 November 1985 see claims; examples		
_			
Α	US 4 677 237 A (IMAI TAMOTSU E 30 June 1987	T AL)	
	see claims; examples		
,		ECEL CV AD	
A	WO 94 29021 A (NORSKE STATS OLJ ;AKPORIAYE DUNCAN (NO); ROENNEK		
	22 December 1994	,	
	cited in the application		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	/ members are listed in annex.
° Special ca	ategories of cited documents :		blished after the international filing date nd not in conflict with the application but
	ent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance		nd the principle or theory underlying the
"E" earlier filling	document but published on or after the international date	"X" document of parti-	cular relevance; the claimed invention dered novel or cannot be considered to
which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or n is cited to establish the publication date of another	involve an invent	tive step when the document is taken alone cular relevance; the claimed invention
i .	on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be consid document is con	dered to involve an inventive step when the abined with one or more other such docu-
"P" docum	means nent published prior to the international filing date but	in the art.	nbination being obvious to a person skilled
	than the priority date claimed		of the international eagreh report
	e actual completion of the international search		of the international search report
2	23 April 1999 	04/05/	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized office	г
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Schus I	ler, J-M
1	Fax: (+31-70) 340-3016	3CHWa I	וכו, ט־ויו

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte Jonal Application No PCT/DE 98/03495

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0749779	A 27-12-1996	NONE	
us 4551574	A 05-11-1985	EP 0183861 A US 4486547 A AT 35918 T IN 163412 A	11-06-1986 04-12-1984 15-08-1986 17-09-1988
US 4677237	A 30-06-1987	BR 8602786 A US 4595673 A AU 581519 B AU 5833386 A JP 62298449 A DD 266037 A IN 166585 A	02-02-1988 17-06-1986 23-02-1989 10-12-1987 25-12-1988 22-03-1989 09-06-1990
WO 9429021	A 22-12-1994	NO 932173 A AT 177971 T AU 7009094 A EP 0705136 A NO 954943 A US 5817596 A	15-12-1994 15-04-1999 03-01-1995 10-04-1996 06-12-1995 06-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

inter ionales Aktenzeichen
PCT/DF 98/03495

		101/82 30/0	3 13 3
A. KLASS IPK 6	BO1J23/89 C07C5/333		
Nach der in	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	fikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole $B01J-C07C$)	
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	ait diese unter die recherchierten Gebiete falle	en
Während d	ler internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete Sucl	nbegriffe)
CAISW	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°		der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
, alogo.ie	g,		
Α	EP 0 749 779 A (INDIAN PETROCHEMIC LIM) 27. Dezember 1996 siehe Ansprüche; Beispiele	ALS CORP	
А	US 4 551 574 A (IMAI TAMOTSU ET 7 5. November 1985 siehe Ansprüche; Beispiele	NL)	
А	US 4 677 237 A (IMAI TAMOTSU ET 7 30. Juni 1987 siehe Ansprüche; Beispiele	AL)	
A	WO 94 29021 A (NORSKE STATS OLJES; AKPORIAYE DUNCAN (NO); ROENNEKLE 22. Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt		
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Itnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besonde "A" Veröff aber "E" ältere Anm "L" Veröff sche ande soll o ausg "O" Veröf	ere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, r nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist se Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen neldedatum veröffentlicht worden ist fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer eren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie geführt) fientlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, e Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem int oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht wa Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips od Theorie angegeben ist X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutur kann allein aufgrund dieser Veröffentlichu erfinderischer Tätigkeit beruhend betracht Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutur kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit werden, wenn die Veröffentlichung mit eir Veröffentlichungen dieser Kategone in Vediges Verbindung für einen Fachmann na &" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Pa	orden ist und mit der um Verständnis des der er der ihr zugrundeliegenden og; die beanspruchte Erfindung ng nicht als neu oder auf let werden ng; die beanspruchte Erfindung beruhend betrachtet her oder mehreren anderen weindung gebracht wird und heliegend ist
	1 bearispruchteri Phontatsdatum veronentiicht worden ist	Absendedatum des internationalen Rech	
	23. April 1999	04/05/1999	o on on the little of the litt
	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Schwaller, J-M	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter onales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03495

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0749779	Α	27-12-1996	KEINE	
US 4551574	A	05-11-1985	EP 0183861 US 4486547 AT 35918 IN 163412	A 04-12-1984 T 15-08-1986
US 4677237	A	30-06-1987	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	A 17-06-1986 B 23-02-1989 A 10-12-1987 A 25-12-1988 A 22-03-1989
WO 9429021	A	22-12-1994	111	T 15-04-1999 A 03-01-1995 A 10-04-1996 A 06-12-1995